Quantitative Untersuchungen

über die

Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers

bei

innerlicher Verabreichung des Hydrargyrum salicylicum.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Ludwig Böhm,

Assistent der k. b. Central-Tierarzneischule München.

München 1890.

Buchdruckerei J. Gotteswinter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0115

Quantitative Untersuchungen

über die

Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers

bei

innerlicher Verabreichung des Hydrargyrum salicylicum.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Ludwig Böhm,

Assistent der k. b. Central-Tierarzneischule München

München 1890.

Buchdruckerei J. Gotteswinter.

Quantitative Untersuchungen

über die

Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers

mit

besonderer Berücksichtigung des Mercurius sublimatus.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Ludwig Böhm.

Assistent der k. k. Klinik Hyrtl in Perchtoldsdorf bei Wien.

Druck von [illegible]

Buchdruckerei Blumenstein

Der

k. b. Central-Tierarzneischule München,

zur

Feier ihres hundertjährigen Jubiläums

gewidmet

vom Verfasser.

Obwohl die Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers der Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen ist, so beschränkt sich doch die Mehrzahl der hierauf bezüglichen chemischen Arbeiten auf den Menschenharn und den qualitativen Nachweis. Die erstere Beschränkung ist zwar in vielen Publikationen nicht ausgesprochen, lässt sich aber in der Regel mit hinreichender Wahrscheinlichkeit aus dem Zusammenhange entnehmen. Sie erklärt sich aus der Häufigkeit der Quecksilberkuren beim Menschen, sowie aus dem Umstande, dass der Menschenharn für den Nachweis des Quecksilbers einfachere Verhältnisse bietet wie andere dem tierischen oder menschlichen Körper entstammende Stoffe.

Die qualitative Prüfung des Harnes auf Quecksilber vermag im Falle des positiven Ergebnisses den sichern Nachweis zu liefern, dass Resorption und Ausscheidung stattgefunden hat, sie gibt aber keinen bestimmten Aufschluss darüber, ob die eine oder die andere vollständig erfolgt ist. Diesen Aufschluss vermögen nur quantitative Untersuchungen zu geben, welche sich auf Kot und Harn, je nach der Lage des Falles auch auf die Organe des Versuchsobjektes zu erstrecken haben.

Derartige Untersuchungen habe ich in der mir zugänglichen Literatur nur in sehr beschränkter Zahl auffinden können, nemlich eine solche über Aufnahme und Ausscheidung des Quecksilbers bei innerlicher Verabreichung von Sublimat von Schneider,[1]) bei Verabreichung von Kalomel von demselben Autor und von Riederer.[2])

---

[1]) Wiener med. Jahrbücher 1861 S. 124.

[2]) Buchner's Repertorium f. Pharmazie 1868 Bd. 17 S. 257.

Diese Arbeiten, deren Einzelnheiten ich später weiter berühren werde, haben zu dem bemerkenswerten Ergebnis geführt, dass die genannten Quecksilberverbindungen vom Darme aus nur zum Teile resorbiert, zum grösseren Teile aber mit dem Kote wieder ausgeführt werden.

Nachdem durch Müller[1]) der Nachweis geführt wurde, dass nach innerlicher Verabreichung des Hydrargyrum salicylicum reichlich Quecksilber im Harne auftritt, somit zweifellos vom Magen-Darm aus Resorption des genannten Präparates statthat, schien mir die Frage nahezuliegen, ob auch hier die Resorption eine unvollständige sei.

Die Beantwortung dieser Frage erforderte zunächst die Wahl einer Methode für die quantitative Bestimmung des Quecksilbers in tierischen Ausscheidungen und Organen.

Solche Quecksilberbestimmungen habe ich, abgesehen von den von V. Lehmann[2]) und Oskar Schmidt angegebenen Schätzungsmethoden, publiciert gefunden von Buchner sen.,[3]) Schneider,[4]) Riederer,[5]) Aug. Mayer,[6]) E. Ludwig,[7]) Oskar Schmidt,[8]) O. Hassenstein[9]) Léon Brasse und Wirth,[10]) Remond,[11]) Winternitz.[12])

Die von den genannten Autoren benützten Methoden verteilen sich auf drei verschiedene Grundgedanken:

1. Das Quecksilber wird durch trockne Destillation gewonnen, auf verschiedene Weise gereinigt und als solches gewogen. (Bestimmung durch trockne Destilla-

---

[1]) Monatshefte für prakt. Dermatologie VIII. S. 304.

[2]) Zeitschrift für physiolog. Chemie VI S. 39. 1881.

[3]) Buchner. Vollständiger Inbegriff der Pharmazie VII. Toxikologie. 1827 S. 538.

[4]) A. a. O.

[5]) A. a. O.

[6]) Wiener med. Jahrbücher 1877. S. 29.

[7]) Ebenda. S. 143.

[8]) „Ein Beitrag zur Frage der Elimination des Quecksilbers aus dem Körper etc. etc.“ Inaug.-Diss. Dorpat 1879.

[9]) „Versuche über die Quecksilberausscheidung durch die Galle.“ Inaug.-Diss. Königsberg 1879.

[10]) Compt. rend. de la société de biologie 1887 S. 297 und S. 774.

[11]) Referat im Jahrb. f. gesammte Medicin 1888 II S. 662 und 667. Original nicht zugänglich.

[12]) Archiv f. experiment. Path. und Pharm. XXV. S. 225.

tion.) Auf diese Weise hat Buchner aus dem Blute einer mit Quecksilber behandelten Person Quecksilber gewonnen. Aug. Mayer und O. Hassenstein haben hierüber Controluntersuchungen angestellt. Bei Buchner ist nicht klar ausgesprochen, ob das getrocknete Blut mit oder ohne Zusatz destilliert wurde. Wahrscheinlich wurde dasselbe mit der halben Gewichtsmenge Kaliumkarbonat verrieben, wie dies weiter unten für den Nachweis des Quecksilbers empfohlen wird. Das erhaltene Quecksilber wurde mit warmem Alkohol gereinigt. Da über Controlversuche nichts angegeben ist, so bleibt es unentschieden, ob die Buchner'sche Methode als quantitative Bestimmung gelten kann. Aug. Mayer und O. Hassenstein destillierten die betr. Substanzen mit Calciumhydroxyd und verbrannten die Destillationsprodukte mit Kupferoxyd. Das Quecksilber wurde als solches oder (von O. Hassenstein) als Chlorür (nach Rose) gewogen.

2. Die quecksilberhaltige Substanz wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört, im Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag nach wiederholtem Auflösen mit Salzsäure und Kaliumchlorat und Wiederausfällen auf gewogenem Filter gesammelt und gewogen. (Bestimmung als Quecksilbersulfid.) Hierauf beruhen die Untersuchungen von Schneider, Riederer, Oskar Schmidt. Riederer wandte gleichzeitig die Dialyse an.
3. Das Quecksilber wird aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit oder aus der Flüssigkeit, welche aus den betr. tierischen Substanzen durch Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten wurde, durch Zink, Kupfer oder Messing niedergeschlagen, aus den erhaltenen Amalgamen durch Erhitzen gewonnen und als solches gewogen. (Bestimmung durch Amalgamierung.) Der Grundgedanke dieser Methode ist wohl durch die von Schneider (a a O.) ausgebildete Electrolyse angeregt worden und zuerst durch E. Ludwig (a. a. O.) zur Ausführung gekommen.

Aus den Angaben dieses Autors über die Controlversuche ist, wie dies auch Hassenstein bemerkt, leider nicht zu entnehmen, ob diese Controlversuche mit Wasser, Harn oder einer durch Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltenen Flüssigkeit vorgenommen wurden. O. Hassenstein hat die Anwendbarkeit des Verfahrens an nicht zerstörter Galle, Brasse und Winternitz am Menschenharn erprobt.

Um für die Beurteilung der angeführten Methoden die nötigen Anhaltspunkte zu bieten, gebe ich in der nachstehenden Tabelle eine Uebersicht der von den verschiedenen Autoren in den Controlversuchen erhaltenen Ergebnisse. Die Zahlen sind sämtlich auf metallisches Quecksilber umgerechnet. (Siehe Seite 9.)

Bei der Würdigung der vorstehenden Zahlen ist noch in Betracht zu ziehen, dass bei der Bestimmung als Quecksilbersulfid eine gegenseitige Compensation verschiedener Fehler nicht ausgeschlossen ist, da der bei der Zerstörung durch Salzsäure und Kaliumchlorat durch Verdampfen entstehende Verlust durch gleichzeitig ausfallende organische Substanzen, sowie durch entstehenden Schwefel teilweise aufgewogen werden kann. Ebenso kann eine Erhöhung des Quecksilbergewichtes bezw. Compensation von Verlusten bei der Amalgamierungsmethode statthaben, wenn Asbestfasern oder Glassplitter in die Vorlage gelangen und diese nach Trocknung und Wägung durch Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether gereinigt wird, wie dies durch O. Hassenstein ausgeführt wurde. Bei der Ausführungsweise von Brasse und Winternitz ist dies ausgeschlossen, indem bei ersterem eine derartige Verunreinigung nicht möglich, bei letzterem dieselbe den Glühverlust nicht erhöhen kann.

Die Bestimmungsmethoden von Brasse und Winternitz bilden Modificationen der von Fürbringer [1]) angegebenen Lamettaprobe. Durch die Untersuchungen von Wolff und Nega,[2]) sowie von Welander [3]) ist festgestellt, dass durch

[1]) Berl. klin. Wochenschrift 1878 S. 332.

[2]) Deutsche med. Wochenschrift 1886 S. 272.

[3]) Zitat aus Landsberg: Ueber die Ausscheidung des Quecksilbers aus dem Organismus. Inaug.-Diss. Breslau 1886. Original nicht zugänglich.

Art der Bestimmung	Autor	Untersuchungs-Objekt	Substanz-Menge	Menge des zugesetzten Quecksilbers	Menge des erhaltenen Quecksilbers	Absoluter Fehler	Fehler in Prozenten
				gr.	gr.	gr.	gr.
Trockne Destillation	Aug. Mayer	Harnrückstand	von $^1/_2$ L.	0,0894	0,0886	— 0,0008	— 0,9
		„	„	0,0509	0,0506	— 0,0003	— 0,6
		„	„	0,0955	0,0953	— 0,0002	— 0,2
		„	„	0,3253	0,3241	— 0,0012	— 0,4
		Harn	$^1/_2$ L.	0,0887	0,0879	— 0,0008	— 0,9
		„	„	0,0349	0,0336	— 0,0013	— 3,7
		„	„	0,0214	0,0209	— 0,0005	— 2,3
		„	„	0,0039	0,0035	— 0,0004	— 10,3
Bestimmung als Quecksilbersulfid	Schneider	„	4 Liter	0,0738	0,0655	— 0,0083	— 11,2
	Riederer	Blut	150 ccm.	0,1469	0,1379	— 0,0090	— 6,1
		„	200 ccm.	0,2103	0,2091	— 0,0012	— 0,6
		„	180 ccm.	0,0114	0,0110	— 0,0004	— 3,5
		Muskel	70 gr.	0,0078	0,0072	— 0,0006	— 7,7
	Oskar Schmidt	Harn	3000 ccm.	0,0369	0,0355	— 0,0014	— 3,8*)
Bestimmung durch Amalgamierung	E. Ludwig	?	?	0,04 — 0,24			— 0,4 — 1
	Hassenstein	Galle	20 ccm.	0,0055	0,0058	+ 0,0003	+ 5,8
		„	„	0,0055	0,0052	— 0,0003	— 5,8
	Brasse	Harn	100 ccm.	0,001	0,0009	— 0,0001	— 10
	Winternitz	„	1000 ccm.	0,0015	0,0015	0	0
		„	„	0,00369	0,00365	— 0,00004	— 1,1
		„	300 gr.	0,0037	0,0038	+ 0,0001	+ 2,7

*) Die betr. Angabe von O. Schmidt (a. a. O.) enthält einen Rechnungsfehler, indem 0,05 Sublimat 0,0428 nicht 0,0424 Quecksilbersulfid entsprechen.

Kupfer[1]) das Quecksilber aus dem Harne nicht vollständig abgeschieden wird, auch nicht nach Zerstörung desselben durch Salzsäure und Kaliumchlorat.

Brasse[2]) verwendet nun so kleine Flüssigkeitsmengen, dass der hiedurch entstandene Fehler sehr wohl der Wägung entgehen kann, andererseits aber auch die Genauigkeit der Bestimmung durch die Kleinheit der erhaltenen Gewichtsmengen sehr beeinträchtiget wird. Dagegen scheint die Methode von Winternitz sehr wohl geeignet, die einzelnen Flüssigkeitsteilchen mit dem zu verquickenden Metalle in so nahe Berührung zu bringen und die Verquickung durch die beständige Bewegung der Flüssigkeit so zu begünstigen, dass eine vollständige Abscheidung des Quecksilbers bei vollster Anerkennung der von Wolff und Nega, sowie von Welander erhaltenen Resultate nicht undenkbar ist.

---

[1]) Auch bei der sogen. Lametta dürfte hauptsächlich nur das Kupfer zur Geltung kommen, indem der äusserst dünne Zinküberzug wohl durch die Salzsäure rasch aufgelöst wird. Nach der Reduktion im Wasserstoffstrome bietet die Substanz ganz das Aussehen des Kupfers. Vergl. Vulpius Arch. f. Pharmaz. (3) XIV. S. 344. Anfangs hätten wir es hier mit der Wirkung einer Kupfer-Zinkkette zu thun. Vergl. Versuche v. Gladstone u. Triebe (Ann. f. Physik u. Chemie. Beiblätter 2 [1878] u. 4 [1880]).

[2]) Die Methode v. Brasse (a. a. O.) ist folgende: 100 ccm. Harn werden mit 10 ccm. Salzsäure versetzt, dann mit einem Streifen aus Messinggewebe von 1 cm. Breite u. 50 cm. Länge, welcher vorher zu einem Cylinder von 1 cm. Höhe und Durchmesser aufgerollt, geglüht und mit Salzsäure gereinigt wurde, 12 Stunden bei 75–80° unter zeitweiligem Umrühren degeriert. Hiernach wird die Messingrolle mit Alkohol und Aether gereinigt, getrocknet (durch Stehen an der Luft), in einen Porzellantiegel gebracht und mit einer Schicht Mennige bedeckt. Der Tiegel wird durch einen concav geformten, gut passenden, vorher gewogenen Golddeckel verschlossen und, während die Höhlung des Deckels stets mit Wasser gefüllt ist, auf offener Flamme erhitzt. Nach dem ungefähr 2 Minuten dauernden Erhitzen wird der Deckel mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme des Golddeckels, bezw. auch die Gewichtsabnahme desselben beim nachherigen Glühen, gibt das Gewicht des erhaltenen Quecksilbers. Obwohl diese Methode wegen der kleinen Flüssigkeitsmenge und wohl auch wegen der Unvollkommenheit der Quecksilberausscheidung nicht als vollständig genau gelten kann, so wird sie doch bei Reihenuntersuchungen, bei welchen es mehr auf eine grosse Anzahl von Versuchen als auf vollkommene Genauigkeit des einzelnen Versuches ankommt, die besten Dienste leisten.

Desshalb und mit Rücksicht auf die angegebenen Nachteile der übrigen Methoden, habe ich mich entschlossen, das von Winternitz angegebene Verfahren zu verwenden bezw. vorher für meine Zwecke zu modificieren.

Das Verfahren ist folgendes: Mehrere Liter des zu untersuchenden Menschenharnes werden mit $^1/_{10}$ Volumen conc. Salzsäure vermischt und nach 1 bis 2 Tagen filtriert. Das Filtrat muss sodann durch Glasröhren fliessen, welche mit aufgerolltem Kupferdrahtnetz gefüllt sind, und zwar muss jeder Liter eine ca. 30 cm. hohe Kupferschicht zweimal durchfliessen. Die Schnelligkeit des Fliessens wird durch Glashähne in der Weise regulirt, dass aus dem schnabelförmig gekrümmten Ende eines jeden Rohres in der Minute ca. 50 Tropfen ausfliessen und die einmalige Durchströmung 24—48 Stunden in Anspruch nimmt.[1]) Nach zweimaliger Durchströmung werden die Röhren mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Dann kommen die Kupferrollen mit oder ohne die geradelaufenden Teile der Glasröhren in ein Bajonetterohr aus leichtschmelzbarem Glase unter Vorlage einer 4 cm langen Schicht gekörnten Kupferoxyds und für den Fall, dass der Harn Jod enthalten hat, unter weiterer Vorlage einer Spirale aus Silberdraht. Alle Teile der Beschickung sind nach beiden Seiten durch Asbestpfröpfe abgeschlossen. Nach vollendeter Füllung wird das dem Bajonette entgegengesetzte Rohrende in eine 4 mm weite, 20 cm. lange Capillare ausgezogen, welche an beiden Enden Erweiterungen trägt. In die äussere Erweiterung wird ein mässig fester Pfropf von 3—4 Blättern Blattgold eingeführt und hierauf dieselbe in eine Capillare ausgezogen.

Das Rohr wird hierauf in einen Verbrennungsofen so gelegt, dass die Capillare sich ausserhalb des Ofens befindet, durch eine Asbestplatte vor der Ofenwärme geschützt und passend gestützt ist und das Bajonette mit einem Gasentwickler verbunden, welcher trockne und möglichst sauerstofffreie Kohlensäure liefert. Man leitet ca. $^1/_4$ Stunde lang diese

[1]) Wenn man auf den Cubikcentimeter 25 Tropfen rechnet, so würden in der Minute 2, in der Stunde 120, in 8 St. 20 M. 1000 ccm. die Röhre durchfliessen. Es scheinen also beim Ausfliessen vorkommende Unregelmässigkeiten in Rechnung gezogen zu sein.

Kohlensäure durch die Röhre, ermässigt sodann den Strom derselben auf 40 Blasen in der Minute und erhitzt die Kupferoxydschicht zur dunkeln Rotglut, um dann die Erhitzung der Kupferrollen vom Bajonette aus zu beginnen und in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden zu vollenden. Zuletzt wird die der Füllung zunächst gelegene Erweiterung der Capillare erhitzt. Nach Auslöschen der Flammen wird das Durchleiten von Kohlensäure noch ca. $^1/_4$ Stunde fortgesetzt, die Capillare abgesprengt, im trocknen Luftstrom getrocknet und gewogen. Nachdem durch Gleichbleiben des Gewichtes die vollendete Trocknung constatiert ist, wird die Capillare in einer schwer schmelzbaren Röhre unter Anwendung eines rascheren Kohlensäurestromes geglüht und nach Erkalten und halbstündigem Liegen an der Luft gewogen. Die Gewichtsabnahme gibt das Gewicht des in der untersuchten Harnmenge enthaltenen Quecksilbers.

Bei Verwendung dieser Untersuchungsmethode beim Hunde durfte zunächst nicht übersehen werden, dass sich der Hundeharn beim Zusatz von Salzsäure wesentlich anders verhält wie der Menschenharn. In letzterem bildet sich ein cristallinischer Niederschlag von Harnsäure, in ersterem ein solcher von Kynurensäure und Schwefel [1]) und bei der Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel, welche die der übrigen bekanntern Metalle übertrifft [2]) darf dieser Niederschlag bei der Bestimmung des Quecksilbers nicht ohne Weiteres vernachlässiget werden.

Die von mir gewählte Ausführungsweise des Winternitz'schen Verfahrens werde ich unten im Einzelnen beschreiben. Zunächst will ich über einige Vorversuche berichten, welche zwar hauptsächlich zur Einübung der nötigen Manipulationen bestimmt waren, aber doch zu Ergebnissen führten, durch welche der weitere Verlauf dieser Untersuchung wesentlich beeinflusst wurde. Zu diesen Vorversuchen stand mir ein Hund zur Verfügung, welcher einige Tage vorher einige Gaben Quecksilberchlorür erhalten hatte, dessen Harn also möglicherweise Quecksilber enthalten konnte. Von diesem Harne wurden 1 Liter mit $^1/_{10}$ Volumen conc. Salzsäure ver-

[1]) Vergl. Drechsel „Chemie der Absonderungen und Gewebe" in Hermanns Handbuch der Physiologie B. V. 1. S. 486.

[2]) Vergl. E. Schürmann Ber. d. chem Ges. 1889. Referate S. 129.

setzt und nach drei Tagen filtriert. Hiebei wurde bemerkt, dass der Harn ausserordentlich schlecht filtrierte[1]) und erst nach mehrmaliger Filtration durch schwedisches Filtrierpapier konnte ich ein annähernd klares Filtrat erhalten. Dieses wurde durch eine Amalgamierungsröhre geschickt, hierauf sowohl das Filtrat wie der Filterrückstand mit den Filtern mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört und die erhaltene filtrierte Flüssigkeit durch dieselbe Amalgamierungsröhre geschickt. Nach dem Ausglühen der gewaschenen und getrockneten Kupferrollen wurde in der Goldvorlage durch Behandlung mit Jod im Luftstrome ein spärlicher, aber deutlicher Quecksilberjodidbeschlag erhalten.

Weiter habe ich von diesem Harne einen Liter mit 2 ccm. einer 1promilligen Sublimatlösung versetzt und auf dieselbe Weise behandelt mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle das Filtrat und die durch Zerstörung des Filterrückstandes erhaltene Flüssigkeit durch 2 verschiedene Amalgamierungsröhren geschickt und diese einzeln geglüht wurden. Aus dem Filtrate wurden nur Spuren, aus dem Filterrückstande 0,0012 Quecksilber erhalten.

Mit Rücksicht auf dieses Ergebnis waren vorerst folgende Fragen zu beantworten:

1. Wieviel von dem dem Harne zugesetzten Quecksilber geht bei Behandlung mit Salzsäure in das Filtrat und wieviel in den Niederschlag über?
2. Wie gestaltet sich dieses Verhältnis bei dem Quecksilber, welches im Harne aus dem Organismus zur Ausscheidung gelangt?
3. Wieviel von dem dem Harne zugesetzten Quecksilber kann nach Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat durch das Verfahren von Winternitz wiedergewonnen werden?

Die von mir gewählte Versuchsweise umfasst sonach 2 Teile: die Zerstörung der organischen Substanzen und die

[1]) Auch als zunächst nur $^4/_{100}$ Volumen conc. Salzsäure, wie dies zur Ausfällung der Kynurensäure üblich ist und nach der Filtration die übrige Salzsäuremenge zugesetzt wurde, war das Verhältnis nicht viel besser, indem sich das Filtrat nachträglich trübte. Dieselbe Beobachtung wurde v. Schneider und Wolff u. Nega bei dem mit Schwefelwasserstoff behandelten Menschenharn gemacht. (An den ang. Orten.)

Gewinnung des Quecksilbers aus der erhaltenen Flüssigkeit nach dem Verfahren von Winternitz.

1. Zerstörung der organischen Substanzen.

Sowohl die zu diesen Versuchen verwendete Salzsäure wie das Kaliumchlorat wurde vorher auf Quecksilber untersucht mit negativem Resultate.

Zum Zweck der Zerstörung der organischen Substanzen bezw. auch des wahrscheinlich vorhandenen Quecksilbersulfids wurde soviel verdünnte Salzsäure (Sp. G. 1. 124) verwendet, dass diese $^1/_3$ des Gemisches betrug. Nur, wenn zum Nachspühlen des Sammelgefässes viel Wasser verwendet werden musste, wurde weniger Salzsäure zugesetzt, dafür aber während der Zerstörung und der Verjagung des Chlors entsprechend weniger Wasser nachgegossen als zur Erhaltung des ursprünglichen Volumens nötig gewesen wäre. Die Zerstörung wurde durch geringeren Zusatz von Salzsäure wesentlich verzögert.

Bei Ausführung der Zerstörung wurde die mit Salzsäure vermischte Flüssigkeit oder die mit Wasser und Salzsäure übergossenen Filter mit den Rückständen auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf in Pausen von ca. 15 Minuten je $^1/_2$—3 gr. Kaliumchlorat (nach der Menge der Flüssigkeit) unter zeitweiligem Umrühren solange zugesetzt, bis ein starker und anhaltender Chlorgeruch auftrat. Ein irgendwie bedeutendes Schäumen der Flüssigkeit wurde nie beobachtet. Nach beendeter Zerstörung wurde die Flüssigkeit in den ersten Versuchen noch einige Stunden auf dem Wasserbade leicht erwärmt. Nachdem sich aber gezeigt hatte, dass hiedurch das Chlor nicht vollständig ausgetrieben wurde und ein, wenn auch geringer, Chlorgehalt der Flüssigkeit das Resultat der Untersuchung absolut unbrauchbar macht (Versuch 2) wurde die Flüssigkeit bei den ferneren Versuchen am folgenden Tage weitere 9 bis 10 Stunden auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme digeriert [1]). Die Temperatur des Harngemisches erreichte nur ausnahmsweise eine solche von über 60—65 ° C. und wurde dann sofort erniedrigt.

[1]) Die Schwierigkeit, das Chlor vollständig zu entfernen, wird auch von Wolff u. Nega (a. a. O.), sowie von Landsberg (a. a. O. S. 11) betont.

Am folgenden Tage wurde filtriert und der Rückstand mit heissem Wasser durch dreimalige Decantation und darauf auf dem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Die saure Reaktion verschwand, wie in einigen Fällen constatiert wurde, gleichzeitig mit der Chlorsilberreaktion. Das Filtrat des ohne vorherige weitere Behandlung zerstörten Harnes war die eines dunklen Weissweines (Marsala). Die Filterrückstände lieferten farblose oder grünlich gefärbte Filtrate.

In einzelnen Fällen wurde der nach der Zerstörung auf dem Filter bleibende Rückstand mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt und das Filtrat auf Quecksilber untersucht.

2. Abscheidung des Quecksilbers aus den filtrierten Flüssigkeiten.

Der hiefür bestimmte Apparat wurde der von Winternitz (a. a. O) gegebenen Beschreibung und Abbildung entsprechend zusammengestellt. Eine Aenderung habe ich insoferne getroffen, als ich die Schnäbel der Amalgamierungsröhren durch Kautschuk mit den übrigen Teilen dieser Röhren verband, wodurch das Durchsaugen von Flüssigkeit erleichtert und eine mehrmalige Benützung der Röhren ermöglichet wurde. Diese Röhren besassen eine Lichtung von 5—6 mm. Die Füllung wurde auf folgende Weise vorbereitet. Streifen vom feinsten Kupferdrahtnetz von 3,5—4,5 cm. Breite und gewöhnlich 15 cm. Länge wurden der Länge nach um ein Stück Messingdraht von 1,5 mm. Dicke als Kern festgerollt. Die Rollen waren dann so dick, dass sie die Röhre nicht ganz ausfüllten. Sie wurden behufs Entfernung organischer Substanz und vielleicht vorhandenen Quecksilbers in ein Verbrennungsrohr gebracht, durch Erhitzen im Luftstrome oberflächlich oxydiert, dann im Wasserstoffstrome reduziert und in der gut verschlossenen Röhre bis zur Verwendung aufbewahrt. Vor der Füllung der Amalgamierungsröhren wurden die Rollen mit einer ausgeglühten Pincette soweit geöffnet, dass sie zum Zweck des Einbringens in die Röhre etwas zusammengedrückt werden mussten, und sich so leicht federnd der Rohrwand genau anlegten. In jede Röhre wurden zunächst soviel Kupfernetzrollen eingeführt, dass die Gesammtlänge der letzteren

30 cm. betrug. In einzelnen Fällen hielt ich es für zweckmässig, diese Gesammtlänge durch Einschieben weiterer Rollen zu vergrössern. Nach geschehener Füllung wurden die Amalgamierungsröhren an den Uförmig gebogenen Enden in senkrechter Stellung durch Kautschukschlauchstücke mit ebenfalls senkrecht stehenden Glashahnröhren verbunden, welche ihrerseits wieder nach oben durch ein Zweigrohr mit einem Trichter verbunden waren. Der Trichter wurde durch den Ring eines gewöhnlichen eisernen Stativs getragen, die senkrechtstehenden Röhren an Holzleisten festgebunden, die an eine an demselben Stative angeschraubte Brennergabel angesteckt waren. Es wurde als zweckmässig, wenn auch nicht notwendig, erkannt, dass die Ausflussöffnungen der schnabelförmigen Rohrenden nur wenige Centimeter unterhalb die Trichterspitze (Uebergang des Trichters in seine Röhre) zu liegen kamen, weil hiedurch das Eindringen von Luft in die oberste Kautschukverbindung vermieden wird.

Nach Zusammenstellung des Apparates wurde der Trichter mit Wasser gefüllt und dieses solange durch die Röhren gesaugt, bis alle Luft aus denselben entfernt war, hierauf, wenn nötig, die Flüssigkeit durch Einblasen etwas zurückgedrängt, die Glashähne geschlossen und die schnabelförmigen Rohrstücke an die obern Enden der Amalgamierungsröhren angesteckt. Nach Abfliessen des Wassers wurde verdünnte Salzsäure (10 ccm. conc. Salzsäure im Liter) durch die Röhren geschickt, wodurch die Kupferrollen, welche sich gewöhnlich bis dahin ein wenig oxydiert hatten, wieder ganz blank wurden.

Sodann wurde mit dem Durchleiten der zu untersuchenden Flüssigkeit begonnen. Dieselbe befand sich in einer kurzhalsigen Flasche, welche ohne Verlust über den Trichter gestürzt und dort durch einen Ring des Gestelles festgehalten wurde.

Soferne die Flüssigkeit nicht ganz klar oder eine spätere Trübung zu erwarten war, wurde der Trichter vorher mit einem Papierfilter versehen.

Die Geschwindigkeit des Fliessens wurde durch die Glashähne so reguliert, dass jedenfalls weniger als 50 Tropfen in der Minute aus jedem Rohrende austraten. Diese Anzahl verminderte sich stets im Verlauf des Durchfliessens, wodurch

wiederholte Regulation notwendig wurde. Ein und dieselbe Flüssigkeit wurde meist 4 mal durch die Röhren geschickt und auf den Liter eine Röhre gerechnet.

Meist waren zwei Apparate an einem Gestelle befestigt und jeder mit 1—3 Amalgamierungsröhren versehen.

Nach Beendigung der Amalgamierung, welche 3—4 Tage erforderte, wurden die Röhren solange mit Wasser durchspühlt, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagierte, wozu zwei Füllungen des Trichters notwendig waren. Dann wurde Weingeist und schliesslich Aether durch die Röhren geschickt; sodann die Amalgamierungsröhren nach Unterstellung einer Porzellanschale vom Apparate getrennt und jede 15 - 30 Minuten lang von trockner Luft durchströmt. Da das untere Ende der untersten Kupfernetzrolle immer mehr oder weniger zerbröckelt war, sammelten sich in der Biegung des Rohres Kupferdrahtstücke und schwarzes Pulver, welche möglichst vollständig mit Hilfe des in den Röhren und dann in der Porzellanschale befindlichen Aethers in diese Schale gespühlt und dann vom Aether durch Decantation und Trocknen befreit wurden. Es wurde darauf geachtet, dass bei der späteren Behandlung der Röhren nichts von diesen Abfällen verloren ging.

Die getrockneten Kupferrollen wurden über einem Bogen weissen Papiers mit Hilfe eines jedesmal vorher ausgeglühten Messingdrahtes, welcher an einem Ende ein kleines spitzes Häkchen besass, aus den Röhren gezogen, und diese durch Aufstossen und Auskehren mit einer Federfahne vollständig entleert. Die Kupferrollen, sowie die in der Porzellanschale und auf dem Papier befindlichen Abfälle wurden mit Hilfe eines Kartenblattes und einer Federfahne in eine Bajonettröhre aus leicht schmelzbarem Glase, in welche bereits vorher ein Asbestpfropf eingeführt war, gebracht. In der Porzellanschale und auf dem Papier blieb hin und wieder eine Spur des schwarzen Pulvers zurück, welche nicht entfernt werden konnte und wodurch möglicher Weise ein jedenfalls geringer Fehler bedingt wurde. Dieselbe war in Salzsäure zum grössten Teile mit grüner Farbe löslich. In einem Falle habe ich den aussergewöhnlich reichlichen Beschlag der Porzellanschale mit Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und bei Behandlung mit

Messingwolle mit nachheriger Jodierung einen ganz schwachen, gerade noch sichtbaren Quecksilberjodidring erhalten.

In die mit dem amalgamierten Kupfer beschickte Bajonettröhre wurde ein Asbestpfropf, dann eine 4—5 cm. lange Schicht gekörnten Kupferoxyds und wieder ein Asbestpfropf eingeführt. Sowohl das Kupferoxyd wie auch der Asbest wurde vorher im Luftstrom mindestens 30 Minuten geglüht. Die so gefüllte Röhre wurde hierauf am offenen Ende in eine Capillare von ca. 4 mm. Weite und ca. 20 cm. Länge ausgezogen, welche an beiden Enden Erweiterungen trug, in deren äussere 2—3 Blättchen Blattgold in Form eines losen Pfropfes eingeführt wurden, worauf das äusserste Ende in eine Capillare von ca. 3 cm. Länge und 1 mm. Weite angezogen wurde. Es gelang nicht, eine vollständig cylindrische Capillare zu erhalten. Dieselbe war durch das zwei- oder mehrmalige Ausziehen stellenweise ampullenförmig erweitert. Doch glaube ich, dass hiedurch die Genauigkeit der Versuche in keiner Weise beeinträchtigt wurde.

Behufs Trennung des Quecksilbers vom Kupfer wurde die Röhre bis über die am Anfang der Capillare befindliche Erweiterung in einen Verbrennungsofen gelegt, die Capillare durch eine Asbestplatte geschützt und passend gestützt; dann $^3/_4$ Stunden lang ein Strom von trocknem Kohlendioxyd durch die Röhre geleitet. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Gasstrom auf 40 Blasen in der Minute ermässigt, die Kupferoxydschicht in beginnende Rotglut gebracht, wozu $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden notwendig waren, hierauf der übrige Teil der Röhre vom Bajonette an beginnend allmählich erhitzt und die höchste, ohne zu starkes Erweichen der Röhre zulässige Hitze $^1/_2$ Stunde unterhalten. Vor dem Auslöschen der Flammen wurde das in der Erweiterung der Capillare (welche der Tonrinne des Ofens nicht unmittelbar auflag und daher weniger erwärmt wurde) enthaltene Quecksilber durch Erwärmen mit dem Bunsenbrenner nach vorn getrieben, nach dem Erkalten [1]) die Capillare abgesprengt und durch lang-

[1]) Hiebei wurde wiederholt Springen der Röhre beobachtet, obwohl zuerst die Flammen verkleinert und erst nach einigen Minuten und nach vollständigem Auflegen der Ziegel (die während der Operation nur auf einer Seite aufgelegt waren) ausgelöscht wurden. Später wurden etwas

sames gegen die Goldvorlage gerichtetes Durchleiten mit Schwefelsäure getrockneter Luft bis zum Constantbleiben des Gewichtes getrocknet Die Constanz des Gewichtes war jedesmal in 3 Stunden erreicht, wurde aber immer controliert. Nach der letzten Wägung wurde die Capillare mit Asbestpapier umhüllt, in eine Bajonetteröhre aus schwer schmelzbarem Glase eingeführt, wobei der Goldpfropf gegen das Bajonette gerichtet war, und in einem mässig raschen Strom trocknen Kohlendioxyds $^1/_2 - ^3/_4$ Stunden geglüht. Die entweichenden Gase wurden durch einen Aspirator aufgenommen und nach aussen geführt. Nach dem Erkalten wurde einige Minuten lang Luft durch die Röhre gesaugt und die Capillare nach Abwischen und $^1/_4$stündigem Liegen im Wagkasten gewogen Die Wägungen wurden auf 0,2 mgr. genau ausgeführt.

Der zu den nachstehend beschriebenen Vorversuchen, mit Ausnahme des ersten, verwendete Harn stammte von einem 37,3 K schweren, vollständig gesunden Versuchshunde, welcher mit Fleisch gefüttert wurde. Der Harn wurde wiederholt untersucht, war leicht getrübt (in dünner Schicht klar) und reagierte schwach sauer. Bei längerem Stehen bildete sich ein reichlicher graugelber, flockiger Niederschlag. Beim Kochen zeigte sich leichte Trübung, die auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure verschwand. Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium erzeugte keine Veränderung; durch etwas Stickstoffdioxyd enthaltende Salpetersäure wurde Grünfärbung in verschiedener Intensität erhalten. 500 gr. des Harnes wurden nach Zerstörung durch Salzsäure und Kaliumchlorat mit $^1/_2$ gr. im Wasserstoffstrome reducierter Messingwolle bei 61 – 63° C. über 20 Minuten digeriert. Die Messingwolle wurde nach Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether

weniger leicht schmelzbare Röhren (sogen. Wasserstandröhren) verwendet, bei welchen ein Springen zu dieser Zeit nicht eintrat, dagegen mitunter vorher beim Beginne des Ausziehens oder beim einfachen Liegen und in einigen Fällen, beim Beginn des Erhitzens im Verbrennungsofen. Das Springen der Röhre beim Erkalten nach hinreichend langem Erhitzen dürfte wohl kaum wägbare Verluste bedingen, viel eher das wiederholte Umfüllen und besonders das Springen während des Erhitzens, wesshalb doch das leicht schmelzbare Glas vorzuziehen sein dürfte. Im Nachstehenden werden derartige Störungen stets erwähnt werden.

getrocknet und in einem mit Capillare versehenen von Kohlendioxyd langsam durchströmten Verbrennungsrohre erhitzt. Es wurde weder Quecksilber noch durch Jod Quecksilberjodid erhalten. Der Harn war demnach frei von Eiweiss und, wie zu erwarten, auch von Quecksilber, enthielt aber Gallefarbstoffe in wechselnder Menge.

Zu dem ersten Versuche wurde Harn von verschiedenen am hiesigen Tierspitale untergebrachten Hunden verwendet, welcher sich übrigens ebenso verhielt wie oben angegeben.

Versuch 1. 1018 gr. Harn (ca. 1 Liter) wird mit 10,5 ccm. einer einprocentigen Lösung von reinem Sublimat versetzt, (= 0,0775 Quecksilber). Am Tage darauf wurden 100 ccm. conc. Salzsäure zugesetzt. Nach weiterem eintägigen Stehen wird durch ein doppeltes Filter aus schwedischem Filtrierpapiere filtriert, der Rückstand ausgewaschen bis die saure Reaktion des Waschwassers kaum mehr wahrnehmbar ist. Filtrat und Waschwasser werden zweimal durch zwei Amalgamierungsröhren geschickt. Die Kupferrollen sind nachher anscheinend blank, nur an einzelnen Stellen etwas dunkler gefärbt. Die aus ihnen erhaltene Quecksilbermenge beträgt 0,0066 gr.

Die Filterrückstände und Filter werden zerstört und nach der Zerstörung noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat und Waschwasser werden dreimal durch drei Amalgamierungsröhren geschickt, wobei die Flüssigkeit hellgrün gefärbt wird. Durch Erhitzen der Kupferrollen wird 0,0606 gr. Quecksilber erhalten.

Ergebnis:	Berechnet	0,0775 Quecksilber
	Gefunden im Filtrat	0,0066 = 8,5 %
	im Rückstand	0,0606 = 78,2 %
	im Ganzen	0,0672
	Verlust	0,0103 = 13,3 %.

Versuch 2. 500 ccm. Harn werden mit 12,3 ccm. der einprocentigen Sublimatlösung (= 0,0908 Quecksilber) versetzt, drei Tage nachher[1]) zerstört, dann am nächstfolgenden Tage filtriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden einmal durch drei Amalgamierungsröhren geschickt und die dadurch smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit noch zweimal durch zwei weitere Amalgamierungsröhren. Die Kupferrollen des ersten Röhrensystems sind der ganzen Ausdehnung nach, die des zweiten unten zerbröckelt. Sie liefern 0,0600 gr. Quecksilber. Das Verbrennungsrohr zeigt nach Entleerung auf der Innenseite einen gelblichen Beschlag, welcher beim Erhitzen an der Luft schwarz wird und sich in Salzsäure zu einer missfarbig grünen Flüssigkeit löst, welche auf Eisen Kupfer abscheidet (Kupferchlorür).

---

[1]) Es ist inzwischen ein schwarzer, flockiger Niederschlag entstanden.

Ergebnis: Berechnet 0,0908 Quecksilber
Gefunden 0,0600

Verlust 0,0308 = 33,9 %.

Versuch 3. Ein Liter Harn wird mit 0,2366 gr. Sublimat (= 0,1745 Quecksilber) versetzt, worauf sich am nächsten Tage ein schwarzer flockiger Niederschlag zeigt. Fünf Tage nach dem Sublimatzusatz wird der Harn zerstört, dann noch 5 Stunden und am nächsten Tage 9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, worauf Chlor weder durch den Geruch noch durch Darüberhalten von befeuchtetem Jodkaliumstärkepapier nachzuweisen ist. Am folgenden Tage wird filtriert, der Rückstand auf das Filter gespühlt, mit heisser 1‰ger Salzsäure und dann mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Filtrat mit Waschwasser wird viermal durch ein System von 3 Amalgamierungsröhren geschickt und bleibt dunkelgelb gefärbt. Die sichtbar amalgamierten Kupferrollen liefern 0,1690 Quecksilber, welches sich zum Teil in einer Erweiterung der Capillare zu einer reinspiegelnden Kugel vereinigt.

Der Filterrückstand wird mit den Filtern zerstört, das Filtrat mit Waschwasser liefert, wie sonst untersucht, 0,0004 gr. Quecksilber, dessen Identität durch Behandlung mit Jod im Luftstrom nachgewiesen wird.

Ergebnis: Berechnet 0,1745 Quecksilber
Gefunden 0,1690

Verlust 0,0055 = 3,2 %.

Der Filterrückstand enthält Spuren von Quecksilber, welche jedoch das Ergebnis nicht wesentlich beeinflussen.

Versuch 4. 1 Liter Harn wird mit 0,3734 gr. Sublimat versetzt. Am nächsten Tage hat sich reichlich schwarzer Niederschlag gebildet, besonders auch an Stelle der oben schwimmenden Sublimatteilchen. Bei Wiederholung des Versuches mit 0,1240 Sublimat zeigt sich ebenfalls ein spärlicher schwarzer Niederschlag.

Versuch 5. 1 Liter Harn wird mit 0,1560 gr. Sublimat (= 0,1151 Quecksilber) versetzt. Am nächsten Tage werden 100 ccm. conc. Salzsäure zugesetzt. Es hatte sich bis dahin ein flockiger schwarzer Niederschlag gebildet. Nach weitern 5 Tagen wird durch ein doppeltes Filter (aus schwedischem Filtrierpapiere) filtriert und zuerst ein ganz schwach opalisierendes, später ganz klares Filtrat erhalten. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage möglichst vollständig abgegossen, der letztere nicht ausgewaschen.

Das Filtrat wird dreimal durch eine Amalgamierungsröhre geschickt. Die Kupferrollen liefern 0,0090 gr. Quecksilber.

Der Niederschlag und die Filter werden zerstört, Filtrat und Waschwasser viermal durch 3 Amalgamierungsröhren geschickt, wobei die ursprünglich vorhandene hellgrüne Färbung der Flüssigkeit kaum zunimmt. Die Kupferrollen liefern 0,0952 gr. Quecksilber.

Das bereits untersuchte Filtrat des nicht zerstörten Harnes wird zerstört, Filtrat mit Waschwasser viermal durch 3 Amalgamierungsröhren geschickt. Die Kupferrollen liefern einen zarten, mittels der Loupe in Kügelchen auflösbaren Beschlag, der nach Behandlung mit Jod in einen reichlichen grellroten Beschlag übergeht. Die Menge des erhaltenen Quecksilbers beträgt 0,0014 gr.

Der bei Zerstörung der Filterrückstände gebliebene Rückstand liefert, wie im Versuch 3 behandelt, kein mit Jod nachweisbares Quecksilber.

Ergebnis: Berechnet 0,1151 Quecksilber

Gefunden:

im Filtrat vor d. Zerstörung	0,0090	= 7,8%	9,0%
„ „ nach „ „	0,0014	= 1,2%	
im Niederschlag	0,0952	= 82,7%	
im Ganzen	0,1056		
Verlust	0,0095	= 8,3%.	

Versuch 6. 1 Liter Harn wird mit 0,0434 Sublimat (= 0,0320 Quecksilber) versetzt und neun Tage nachher zerstört. Nach erfolgter Zerstörung wird noch einige Stunden und am folgenden Tage weitere 9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat mit Waschwasser wird viermal durch 3 Amalgamierungsröhren geschickt. Durch Springen des Verbrennungsrohres im Beginn des Ausziehens der Capillare wird Umfüllen in ein neues Rohr notwendig. Beim Erhitzen der Kupferrollen wird 0,0302 gr. Quecksilber erhalten. Der Rückstand liefert, wie im Versuch 3 untersucht, kein sichtbares, aber durch Behandlung mit Jod im langsamen Kohlendioxydstrom gerade noch erkennbares Quecksilber. Durch die Wägungen vor und nach dem Ausglühen der getrockneten Vorlage kann eine Gewichtsdifferenz nicht constatiert werden.

Ergebnis: Berechnet 0,0320 Quecksilber

Gefunden 0,0302

Verlust 0,0018 = 5,6%.

Der bei der Zerstörung ungelöst gebliebene Rückstand enthält eine nur qualitativ nachweisbare Menge Quecksilber.

Versuch 7. 964,5 gr. (nahezu 1 Liter) Harn wird mit 0,0034 gr. Sublimat (0,0025 gr. Quecksilber) versetzt und sechs Tage später, nachdem sich ein z. T. gelber, z. T. schwarzer Niederschlag gebildet hatte, zerstört. Nach erfolgter Zerstörung wird noch einige Stunden, am folgenden Tage weitere 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat mit Waschwasser wird viermal durch zwei Amalgamierungsröhren geschickt, wobei eine Aenderung der hellbraunen Farbe nicht eintritt. Die Kupferrollen liefern 0,0024 gr. Quecksilber.

Ergebnis: Berechnet 0,0025 Quecksilber

Gefunden 0,0024

Verlust 0,0001 = 4%.

Der Verlust befindet sich innerhalb der durch die Wägungen bedingten Fehlergrenzen.

Versuch 8. Ein Liter Hundeharn, welcher nach Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum 0,0046 Quecksilber enthält (vergl. Hauptversuch 2), wird mit 100 ccm. conc. Salzsäure versetzt und fünf Tage nachher filtriert. Trotz wiederholter Filtration und $2^1/_2$ stündiger Centrifugierung mit der Soxhlet'schen Handcentrifuge wird kein klares Filtrat erhalten. Der Niederschlag wird schliesslich ausgewaschen, Filtrat mit Waschwasser viermal durch 2 Amalgamierungsröhren geschickt. Die Kupferrollen, welche unten etwas zerbröckelt sind, liefern 0,0010 gr. Quecksilber.

Der Niederschlag mit den Filtern wird zerstört, hierauf einige Stunden, am nächsten Tage $10^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, Filtrat und Waschwasser viermal durch zwei Amalgamierungsröhren geschickt. Die Flüssigkeit ist nach dem zweiten Durchlaufen noch wasserhell, nach dem dritten schwach blaugrün, nach dem vierten dunkel blaugrün. Die Kupferrollen liefern 0,0032 gr. Quecksilber.

Das bereits untersuchte Filtrat wird zerstört, Filtrat mit Waschwasser zweimal durch eine Amalgamierungsröhre geschickt. Die Kupferrollen liefern kein sichtbares Quecksilber; durch Behandlung mit Jod wird ein deutlicher Beschlag von Quecksilberjodid erhalten. Die dem Quecksilber entsprechende Gewichtsdifferenz beträgt 0,0004 gr.

Ergebnis:

Aus dem Hauptversuche 2 berechnet	0,0046 Quecksilber	
Gefunden		
im Filtrat vor der Zerstörung	0,0010 = 21,7 %	30,4 %
„ „ nach „ „	0,0004 = 8,7 %	
im Niederschlag	0,0032 = 69,6 %	
im Ganzen	0,0046.	

Versuch 9. Um über die Ursache der in den Versuchen 3 und 6 erlittenen Verluste ein begründetes Urteil zu gewinnen, wurden 500 gr. Harn, welche von demselben Hunde vor der Behandlung mit Hydrarg. salicyl. erhalten worden waren, mit 0,4364 gr. Sublimat (entsprechend 0,3221 Quecksilber) versetzt und wie folgt behandelt:

Nach erfolgter Zerstörung wird die Flüssigkeit noch ca. 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Filtrat mit Waschwasser zweimal durch eine Amalgamierungsröhre geschickt. Die Flüssigkeit lässt erst nach dem zweiten Durchlaufen einen schwachen Stich ins Grüne erkennen. Die Kupferrollen zeigen sich gar nicht zerbröckelt, dagegen in der ganzen Ausdehnung die Farbe ungleichmässig verändert, indem einzelne Stellen braunrot, andere schwarz, wieder andere silberähnlich gefärbt erscheinen. In der Porzellanschale findet sich eine spärliche Menge schwarzen Pulvers. Die Kupferrollen liefern 0,2900 gr. Quecksilber in grossen reinglänzenden Tropfen.

Die Flüssigkeit wird mit dem zum Nachspühlen der Amalgamierungsröhre verwendeten Wasser zweimal durch eine weitere Amalgamierungsröhre geschickt, wonach die Flüssigkeit ziemlich dunkel gelbgrün gefärbt ist. Die untere Kupferrolle ist am unteren Ende wenig zerbröckelt. Beim Erhitzen des Kupfers wird 0,0260 gr. Quecksilber erhalten.

Dieselbe Operation wird zum drittenmale ausgeführt und 0,0030 gr. Quecksilber erhalten. Die Flüssigkeit zeigt nachher eine grüne Farbe mit einem schwachen Stich ins Gelbe. Die Kupferrollen sind stark zerbröckelt.

Bei der weitern Wiederholung derselben Operation werden die Kupferrollen in der ganzen Ausdehnung missfarbig braun oder grau, die Flüssigkeit wird dunkelsmaragdgrün. Befeuchtetes Jodkaliumstärkepapier wird über die Flüssigkeit gehalten, nicht gebläut, wohl aber beim Benetzen mit derselben. Es wird kein sichtbares Quecksilber, aber ein sehr deutlicher Beschlag von Quecksilberjodid erhalten. Die dem Quecksilber entsprechende Gewichtsdifferenz beträgt 0,0004 gr.

Nachdem die Flüssigkeit ca. 17 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden, wird dieselbe von dem spärlichen schwarzen Niederschlage abfiltriert und mit dem zum Auswaschen des Filters verwendeten Wasser durch eine weitere (fünfte) Amalgamierungsröhre geschickt. Schon $^3/_4$ Stunden nach dem Beginn des Durchleitens erscheint die untere Kupferrolle und der untere Teil der obern missfarbig braun, welche Färbung sich bald auf die ganze Ausdehnung des Kupfers erstreckt. Die Flüssigkeit färbt sich im Beginn des Durchleitens grünlichbraun, welche Farbenänderung später nicht mehr beobachtet wird. Nach dem zweiten Durchlaufen ist die Flüssigkeit schwarzgrün. Es wird kein sichtbares Quecksilber, wohl aber deutliches Quecksilberjodid erhalten. Während der Jodierung erhält die Capillare einen Stoss, wesshalb ein Glasverlust wahrscheinlich ist. Die erhaltene, dem Quecksilber entsprechende Gewichtsdifferenz von 0,0012 ist zu gross. Der Jodidbeschlag war nicht stärker als bei der vierten Bestimmung.

Um von dem Grade, in welchem das Kupfer gelöst wurde, eine Vorstellung zu geben, sei Folgendes bemerkt: Die zu jeder Bestimmung verwendeten 2 Kupferrollen wogen vor der Verwendung gegen $8^1/_2$ gr., nach dem Erhitzen bei der ersten Bestimmung 8, bei der zweiten 7, bei der dritten $5^1/_2$, bei der vierten 3, bei der fünften 5 gr.

Nach der vierten Bestimmung ist im Verbrennungsrohre, ähnlich wie beim 2. Versuche, ein gelbbrauner Beschlag sichtbar, der sich an der Luft allmählich grün färbt (Kupferchlorür). Ebenso nach der fünften Bestimmung.

Ergebnis:

Berechnet		0,3221	Quecksilber	
Gefunden bei der	1. Bestimmung	0,2900	„	= 90,0 %
„ „	2. „	0,0260	„	= 8,1 %
„ „	3. „	0,0030	„	= 0,9 %
„ „	4. „	0,0004	„	= 0,1 %
	im Ganzen	0,3194	Quecksilber	= 99,1 %.

Auch nach der vierten Bestimmung war die Flüssigkeit noch nicht frei von Quecksilber.

Aus den Versuchen 1, 5 und 8 geht hervor, dass nach der Behandlung von quecksilberhaltigem Hundeharn mit Salz-

säure der grössere Teil des vorhandenen Quecksilbers (69,6 bis 82,7 %) in dem Niederschlag, der kleinere (8,5 bis 30,4 %) in der abfiltrierten Flüssigkeit sich vorfindet.

Hieraus ergibt sich, dass das von Winternitz beschriebene Verfahren beim Hundeharn nicht ohne weitere Vorbereitung anzuwenden ist. Der bei den Versuchen 2, 3, 4, 5, 7 beobachtete schwarze Niederschlag gestattet die Vermutung, dass schon vor dem Zusatz der Salzsäure ein Teil des Quecksilbers (als Schwefelquecksilber) sich ausscheidet, und hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, den auf Quecksilber zu untersuchenden Hundeharn quantitativ aus den Sammelgefässen zu spühlen.

Der im Versuche 1 erlittene verhältnismässig hohe Verlust (13,3 %) dürfte durch mangelhafte Austreibung des Chlors, sowie durch unvollständige Abscheidung des Quecksilbers aus dem nicht zerstörten Filtrate bedingt sein.

Das unbrauchbare Ergebnis des Versuches 2 ist veranlasst durch die mangelhafte Austreibung des Chlors.

Bei den Versuchen 3, 6, 7 wurden von dem dem Harne zugesetzten Quecksilber 94,4—96,8 % wiedergefunden. Die dort angewendete Bestimmungsweise kann also nicht als „genau“ gelten. Jedoch wird der Verlust bei der Kleinheit der im Harne vorkommenden Quecksilbermengen, soferne nicht sehr grosse Harnmengen zur Untersuchung gelangen, innerhalb die durch die Wägung bedingten Fehlergrenzen zu liegen kommen (Versuche 7 und 8), wesshalb das Verfahren immerhin auf die Bezeichnung „brauchbar“ wird Anspruch erheben können. (Vergl. Tabelle S. 9.)

Bezüglich der Ursache des Verlustes musste zunächst auffallen, dass bei bedeutender Verschiedenheit der absoluten Grösse desselben (0,0055, 0,0018, 0,0001) die durch Umrechnung in Procente erhaltenen Zahlen einander ziemlich nahe stehen (3,2—5,6 %). Anfangs glaubte ich, die Verflüchtigung von Sublimat beim Erhitzen auf dem Wasserbade als Ursache annehmen zu können, denn diese Verflüchtigung ist längst bekannt und die Versuche von A. Mayer[1]) liefern Anhalts-

[1]) A. a. O. Mit Salzsäure versetzte Sublimatlösungen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft erlitten Verluste von 47,7—95,1 %, nach Zusatz von Natrumchlorid 4,7—11,8 %.

punkte für die Beurteilung ihres Umfangs. Die von Winternitz erhaltenen genauen Resultate konnten diese Vermutung nur unterstützen.

Dem gegenüber liefert der Versuch 9 den Beweis, dass die Abscheidung des Quecksilbers durch das Kupfer auch im Winternitz'schen Verfahren nicht oder doch nicht unter allen Umständen vollständig ist. Bei der Kleinheit der von diesem Autor zugesetzten Quecksilbermengen ist es nicht undenkbar, dass beim Menschenharne dasselbe Verhältnis obwaltet, indem ein Verlust von 5% hier einem absoluten Verluste von nur 0,1—0,2 mgr. entspricht.

Ausserdem bestätigt und ergänzt der 9. Versuch die bei früheren Versuchen gewonnene Erfahrung, dass nach vollständiger Austreibung des Chlors während des Amalgamierungsverfahrens die Flüssigkeit in zunehmendem Grade die Fähigkeit erhält, Kupfer zu lösen. Diesem Missstande kann auch durch wiederholtes Erwärmen auf dem Wasserbade nicht abgeholfen werden; er beruht nicht auf dem Vorhandensein von freiem Chlor, welches durch das Kupfer gebunden würde und auch durch Jodkaliumstärkepapier nicht nachgewiesen werden konnte

Der bei diesem Versuche (9) nach der ersten Bestimmung noch gegebene verhältnismässig grosse Verlust von 0,0321 gr. = 10% kann nicht auffallen, da für die Amalgamierung eine geringere Kupferfläche, sowie eine kürzere Zeit, also ungünstigere Verhältnisse wie in den Versuchen 3, 6 und 7 gegeben waren.

Um zu sehen, ob die unvollständige Abscheidung des Quecksilbers durch das Kupfer etwa in der chemischen Zusammensetzung des Harnes ihren Grund hat, habe ich folgende Versuche mit Hundekot (schwarzer Fleischkot) angestellt.

Versuch 10. 15 gr. Hundekot werden mit 0,0492 gr. Sublimat (0,0363 gr. Quecksilber) versetzt und zerstört, die Flüssigkeit nachher noch 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat und Waschwasser wird viermal durch ein System von drei Amalgamierungsröhren geleitet, worauf die Kupferrollen 0,0340 gr. Quecksilber abgeben.

Ergebnis:		
	Berechnet	0,0363
	Gefunden	0,0340
	Verlust	0,0023 = 6,3%.

Versuch 11. 50 gr. Hundekot wird mit 0,0562 gr. Sublimat (0,0415 gr. Quecksilber) versetzt und wie beim vorigen Versuche verarbeitet mit dem Unterschiede, dass Filtrat und Waschwasser je zweimal durch drei getrennte Amalgamierungsröhren geleitet wurden. Das Kupfer der ersten Röhre lieferte 0,0366 gr., das der zweiten einige Milligramme (Wägung durch Glasverlust misslungen), das der dritten 0,0016 gr. Quecksilber.

Somit verhält sich die durch Zerstörung des Kotes erhaltene Flüssigkeit bezüglich der Abscheidung des Quecksilbers nicht wesentlich anders, wie der zerstörte Harn und ist die Unvollständigkeit dieser Abscheidung nicht durch die Zusammensetzung des Harnes bedingt, sondern darf wohl für alle durch Zerstörung tierischer Substanzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltene Flüssigkeiten angenommen werden, wie dies schon durch die bereits erwähnten Angaben Welanders wahrscheinlich gemacht ist.

Hauptversuche.

Das verwendete Präparat wurde durch Vermittlung einer Münchner Firma von Dr. F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, bezogen und war mit der Etiquette der letztgenannten Firma versehen.

Es ist ein rein weisses, feines, leicht verstaubendes, auf der Unterlage stark adhärierendes Pulver und reagiert schwach, aber deutlich sauer. Beim Verkosten hinterlässt es, anfangs geschmacklos, einen eigentümlichen unangenehmen Nachgeschmack. 0,1 gr. des Präparates mit 5 ccm. Wasser geschüttelt gibt mit 2 Tropfen Eisenchloridlösung violette Färbung, 0,2 gr. im Glasröhrchen erhitzt einen Beschlag aus Metallkügelchen, der mit Jod gelb, dann rot wird. Mit der zehnfachen Menge Natronlauge gibt das Präparat eine opalisierende, schwach graugelblich gefärbte Flüssigkeit. Der kaltbereitete wässrige Auszug (1 : 100) wird durch Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium, Ammoniumoxalat, Bariumchlorid nicht verändert, durch Silbernitrat kaum wahrnehmbar getrübt, welche Trübung durch Salpetersäure nicht beseitigt wird. 0,4958 gr. hinterlassen im Platintiegel erhitzt 0,0002 gr. eines gelbbraunen (eisenhaltigen) Rückstandes. 1,1714 gr. erleiden 3 Tage über Schwefelsäure in luftverdünntem Raume aufgestellt keinen Gewichtsverlust.

Der Quecksilbergehalt beträgt 56,9 %. Es dürfte demnach das Präparat der Hauptsache nach aus secundärem (basischem) Salicylat bestehen, dabei aber auch freie Salicylsäure bezw. primäres Salicylat enthalten.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurden zuerst nach der Anweisung von Fischer[1]) 0,6764 bezw. 0,5294 gr. des Präparates mit Salpetersäure

[1]) „Die Neueren Arzneimittel.“ 1889 S. 36.

auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der wässrige Auszug des Rückstandes mit Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Menge des erhaltenen Quecksilbersulfides betrug 0,4422 bezw. 0,3466, was 56,36 bezw. 56,44% Quecksilber entspricht. Trotz dieser Uebereinstimmung der Resultate konnte ich denselben nicht vollständig vertrauen, weil bei der angewandten Methode die Verflüchtigung von Quecksilberchlorid nicht berücksichtiget ist. Desshalb habe ich die Quecksilberbestimmung weiter in folgender Weise ausgeführt: In ein Bajonettrohr aus leicht schmelzbarem Glase kam ein Asbestpfropf, eine 10 cm. lange Schicht gekörnten Kupferoxyds, dann in einem Porzellanschiffchen die Substanz, welche an Ort und Stelle mit feinkörnigem Kupferoxyd gemischt wurde, dann 20 ccm. grobkörniges Kupferoxyd und 10 cm. metallisches Kupfergewebe. Hienach wurde die Röhre wie sonst mit Goldvorlage versehen und die Füllung von beiden Enden her erhitzt. Das Kupferoxyd wurde in der Ausdehnung von ca. 11 cm. teilweise reduciert, das Quecksilber erschien in der Vorlage in grossen reinspiegelnden Tropfen.

Bei Verwendung von 0,4868 und 0,5730 gr. Substanz erhielt ich 0,2770 bezw. 0,3262 gr. Quecksilber, was 56,90 bezw. 56,93% entspricht.

Hauptversuch 1.[1]) Eine Kuh, welche ihr Kalb säugt, erhält 1 gr. Hydrargyrum salicylicum in zwei Dosen. Der am Abend desselben Tages, sowie der in den nächsten vier Tagen erhaltene Harn, die während derselben Zeit gewonnene Milch, sowie der Harn des Kalbes wird mit Messingwolle auf Quecksilber untersucht, aber durchweg mit negativen Ergebnissen. Während derselben Zeit werden nahezu 10 Kilo Kot zurückgelegt und, wie beschrieben, auf Quecksilber untersucht mit dem Unterschiede, dass nach Zerstörung mit Kaliumchlorat coliert, die Colaturrückstände dann noch zweimal mit Wasser angerührt und ausgepresst wurden.[2]) Es wurden 0,0562 gr. Quecksilber erhalten, also nahezu 10% der gegebenen Menge.

Bezüglich der Deutung dieser Ergebnisse ist zu bedenken, dass die im Kote gefundene Quecksilbermenge nur einen Bruchteil des im Kote ausgeschiedenen Quecksilbers darstellt, denn abgesehen von der in den Rückständen zweifellos noch vorhandenen kleinen Quecksilbermenge wurde nicht die gesamte während der Versuchsdauer producierte Kotmenge untersucht, sondern etwa nur die Hälfte. Weiter ist nicht annehmbar,

[1]) Dieser Versuch ist bereits im Jahresbericht d. k. b. Centraltierarzneischule München für 1888/89 veröffentlicht, wesshalb ich mich hier auf kurze Angaben beschränke.

[2]) Das vollständige Auswaschen hätte viele Monate beansprucht.

dass das in den complicierten Magen-Darmkanal des Rindes eingeführte Quecksilber denselben in wenigen Tagen verlässt.

Kleine Quecksilbermengen im Kote würden für die vorliegende Frage nichts beweisen, denn es wird resorbiertes Quecksilber z. T. im Kote ausgeschieden. Einzelne Beobachter haben sich sogar dafür ausgesprochen, dass von dem resorbierten Quecksilber mehr durch den Kot als durch den Harn ausgeschieden werde. Jedoch ist Schuster[1]) durch weitere Versuche zu anderer Ansicht gekommen und aus den Angaben von Fr. Müller[2]) kann nicht entnommen werden, dass der Unterschied zwischen den im Harn und den im Kot gefundenen Quecksilbermengen ein sehr beträchtlicher war. Riederer (a. a. O.) fand bei seinem zweiten Versuchshunde in dem Kote, welcher nach der Quecksilberverabreichung abgesetzt worden war, eine beträchtliche Menge Quecksilber, welche er aber gewiss mit Recht als nicht resorbiert betrachtet, umsomehr, als sie der Grösse nach der letzten Tagesdosis ziemlich genau entspricht, vorausgesetzt, dass täglich gleiche Mengen gegeben wurden. Desshalb halte ich die Annahme für berechtigt, dass die in unserem Falle im Kote gefundene beträchtliche Quecksilbermenge zum grössten Teile der Resorption entgangen ist, dass also das Hydrargyrum salicylicum im Darmkanal des Rindes nicht oder nur unvollständig resorbiert wird. Dass von diesem Präparate nichts resorbiert wurde, ist jedoch durch die negativen Ergebnisse der Harnuntersuchung nicht bewiesen, weil dies durch Harnuntersuchungen überhaupt nicht bewiesen werden kann, auch wenn dieselben Wochen hindurch mit den empfindlichsten Proben ausgeführt werden, was für den vorliegenden Fall nicht zutrifft.[3])

Hauptversuch 2. Ein älterer, männlicher, vollständig gesunder Hofhund von 37,3 Kilo Körpergewicht, bisher mit gekochtem Pferdefleisch gefüttert, erhält am 1. Versuchstage ein Futter, welches der Hauptsache nach aus Kalbsknochen

[1]) Zeitschr. f. klin. Med. VII. 1883 S. 80 u. dtsch. med. Wochenschr. 1884 S. 278.

[2]) Mitteil. d. medic. Klinik zu Würzburg II. 1886 S. 355.

[3]) Bezügl. der Empfindlichkeit der Lamettaprobe vergl. Wolff u. Nega. Deutsche medic. Wochenschrift 1885 S. 847 u. 1886 S. 256.

besteht, am 2., 3. und 4. Versuchstage neben seinem gewöhnlichen Fleischfutter je 0,5 gr. Hydrarg. salicyl. in Fleisch eingelegt, am 5. Versuchstage wieder Knochenfutter, am 6. Fleisch. Am 7. Versuchstage morgens wird der Hund durch Chloroform und nachfolgende Blutentziehung getötet, das Blut mit ca. 50 gr. Verlust aufgefangen. Vom 2. Versuchstage morgens bis zum 7. morgens wurde der Harn möglichst vollständig direkt mit dem Glase aufgefangen. Verluste konnten hiebei nicht ganz vermieden werden, zumal der Hund zweimal während der Nacht Harn abgesetzt hat, welcher der Untersuchung entging. Dagegen ist eine Verunreinigung des Harnes durch (quecksilberhaltigen) Kot vollständig ausgeschlossen, auch habe ich mich bestrebt, die verloren gehenden Harnmengen der Grösse nach abzuschätzen. Sie betrugen zusammen ungefähr $^1/_2$ Liter.

Desgleichen wurde der im Verlaufe der Versuchstage abgesetzte Kot gesammelt. Da derselbe am 3. und 4. Versuchstage dickflüssig war und die Streu (Heu) durchtränkte, wurde diese in kleinen Partien genau durchmustert und die mit Kot beschmutzten Teile derselben zur Untersuchung aufgehoben. Hiebei wurde auch eine mässige Menge etwas fauler Fleischstücke aufgefunden. Nachdem die Möglichkeit, dass der Hund erbrochen, nicht ganz ausgeschlossen war, wurden auch diese Fleischstücke aufbewahrt.

Nach der Tötung des Tieres wurde der in der Harnblase enthaltene Harn zu dem übrigen gefügt.

Die Gegenstände der chemischen Untersuchung waren folgende:

1. der Harn,
2. der dem quecksilberhaltigen Futter entsprechende Kot, also der erste Knochenkot, der darauffolgende Fleischkot mit einem kleinen Stück vom Anfang des zweiten Knochenkotes,
3. der dem späteren quecksilberfreien Futter entsprechende Kot bezw. Darminhalt, also der grösste Teil des 2. Knochenkotes und der nach dem Tode gewonnene Darminhalt,
4. das in der Streu vorgefundene Fleisch,
5. das Blut,

6. Leber und Magendarm,
7. die Galle.

1. Untersuchung des Harnes. Der gesammelte Harn im Gewichte von 3,590 Kilo wurde mit dem gebildeten Niederschlage in eine Schale gegossen. Hierauf 1 Liter = 1024 gr. unter beständigem Rühren abgegossen und für den Versuch 8 zurückgestellt. Vom Reste wurden ca. 10 ccm. zur Prüfung auf Eiweiss und Gallefarbstoffe verwendet. Der kaum merklich sauer reagierende Harn blieb beim Kochen und nachherigen Zusatz von Salpetersäure zunächst klar, um sich später zu trüben (Kynurensäure), Essigsäure und Ferrocyankalium erzeugten keine Aenderung, stickstoffdioxydhaltige Salpetersäure erzeugte starke Grünfärbung. Der Harn war also frei von Eiweiss, enthielt aber ziemlich reichlich Gallefarbstoffe.

Der Rest des Harnes ($2^1/_2$ Liter) wird zerstört, am nächsten Tage noch 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ungefähr $2^1/_2$ Liter des Filtrates werden viermal durch ein System von drei Amalgamierungsröhren geschickt, der Rest des Filtrates mit dem Waschwasser, ungefähr ebensoviel, durch dieselben mit je einer 15 cm. langen Kupferrolle verstärkten Röhren ebenfalls viermal. Nur der letztere Teil der Flüssigkeit wird hiebei gelbgrün gefärbt und desshalb für weitere Untersuchung zurückgestellt. Die Kupferrollen liefern 0,0110 gr. Quecksilber.

Der zurückgestellte Teil der bereits untersuchten Flüssigkeit wird zweimal durch eine Amalgamierungsröhre geschickt, wodurch die Flüssigkeit smaragdgrün gefärbt wird, die obere Kupferrolle sehr stark, die untere fast ganz zerbröckelt. Durch Springen des Verbrennungsrohres beim Ausziehen wird Umfüllen notwendig. Die Reste der Kupferrollen liefern 0,0006 Quecksilber, dessen Identität durch Jod nachgewiesen wird.

Der Rückstand des Harnes lässt, wie sonst untersucht, kein Quecksilber nachweisen. Der Harn enthält hienach im Liter 0,0046 gr. Quecksilber, was mit dem im Versuch 8 enthaltenen Resultate übereinstimmt.

2. Untersuchung des dem quecksilberhaltigen Futter entsprechenden Kotes. Nachdem nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen war, dass das bei Zerstörung der tierischen Substanzen entstehende Quecksilberchlorid aus den Rückständen durch Auswaschen nicht ganz vollständig erhalten werden kann und weil dieses Auswaschen des sehr voluminösen Heurückstandes, auf gewöhnliche Weise vorgenommen, die Beendigung der Untersuchung ausserordentlich verzögert hätte, hielt ich es für zweckmässig, vor der weiteren Verarbeitung den Kot möglichst vom Heu zu trennen. Desshalb wird das mit Kot beschmutzte Heu mit 4 Liter warmen Wassers anhaltend durchknetet, die Flüssigkeit abgegossen und dieses Verfahren mit einer geringeren Quantität Wasser wiederholt. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden mit dem übrigen Kote vereinigt, zerstört und nachher noch 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dasselbe geschieht in einer anderen Schale mit dem Heu. Der Rückstand des letzteren wird abkoliert und so oft mit heissem Wasser angerührt und

ausgepresst, bis dieses keine saure Reaktion mehr annimmt. Die Kolaturen, sowie die durch Zerstörung des Kotes erhaltene Flüssigkeit werden filtriert, die Rückstände durch Dekantation und dann auf dem Saugfilter mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Die Untersuchung der Flüssigkeit geschieht wie beim Harn. Es werden 15 Amalgamierungsröhren mit je 45 cm. hoher Kupferschicht gebraucht. Die Kupferrollen liefern 0,3796 gr. Quecksilber.

3. Die Untersuchung des dem späteren quecksilberfreien Futter entsprechenden Kotes bezw. Darminhaltes. Der Magendarmkanal wird durch Ligaturen in fusslange Stücke zerlegt, diese einzeln entleert, auf einer Glasplatte ausgebreitet und durch einen dünnen Wasserstrahl unter gleichzeitigem Reiben abgespühlt. Darminhalt, Waschwasser und der grössere Rest des zweiten Knochenkotes werden zerstört, dann noch 26 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die weitere Untersuchung wird wie oben ausgeführt. Als mit dem Erhitzen des Kupferoxyds im Verbrennungsrohre begonnen war, springt dieses. Dasselbe wiederholt sich bei Verwendung eines weiteren Rohres. Die vorderen Enden der gesprungenen Röhre werden erhitzt, während ein Luftstrom gegen die Goldvorlage das Rohrstück durchstreicht. Die Goldvorlagen werden schliesslich mit dem Kupfer erhitzt und 0,0040 gr. Quecksilber erhalten. Obwohl bei der sehr geringen Veränderung des Kupfers eine grössere Quecksilbermenge nicht zu erwarten war, so sind kleinere Verluste nicht ganz ausgeschlossen.

Die bei beiden Kotuntersuchungen bleibenden Rückstände im Gewichte von 375 gr. werden zerstört. Das erhaltene Filtrat liefert 0,0016 gr. Quecksilber. Nach dem Abtropfen des Filtrates bleibt auf dem Faltenfilter ein Rückstand von 382 gr.

4. Die Untersuchung des in der Streu vorgefundenen Fleisches (574 gr.) wird wie sonst ausgeführt und liefert 0,0106 gr. Quecksilber.

5. Die Untersuchung des Blutes (2 Kilo). Hier wurde dasselbe Verfahren ausgeführt mit folgender Aenderung: Der nach der Zerstörung bleibende Rückstand wurde 5 mal mit heissem Wasser dekantiert, dann auf dem Filter die Flüssigkeit vollständig abgesaugt und dieses Absaugen nach Uebergiessen mit heissem Wasser wiederholt. Um zu sehen, ob diese Art des Auswaschens genügt, wurde der letzte Liter des Waschwassers gesondert untersucht.

Als mit dem Erhitzen des dem Hauptteil der Flüssigkeit entsprechenden Kupfers begonnen wurde, springt die Verbrennungsröhre. Die Untersuchung kann deshalb nicht als quantitativ gelten. Die bei wiederholtem Erhitzen des Kupfers und der ersten Goldvorlage erhaltene Quecksilbermenge von 0,0022 gr. ist jedenfalls zu klein, doch dürfte nach der Veränderung des Kupfers die wirkliche Menge 0,01 gr. nicht erreicht haben.

Der letzte Liter des Waschwassers liefert 0,0018 gr. Quecksilber. Weiteres Auswaschen des 640 gr. wiegenden Rückstandes unterbleibt als zwecklos.

6. Die Untersuchung der Leber und des Magendarms (1600 gr.) liefert 0,0042 gr. Quecksilber.

7. Die Untersuchung der Galle (ungefähr 50 gr.), welche genau wie die zweite Kotuntersuchung durch zweimaliges Springen der Verbrennungsröhre (beim Erhitzen der Kupferoxydschicht) beeinträchtigt wird, liefert 0,0006 gr. Quecksilber, dessen Identität durch Jod festgestellt wird.

Ergebnis: Gegeben Hydrarg. salicyl. 1,5 gr. = 0,8535 gr. Quecksilber

Gefunden	1. im Harn	0,0162	„
	2. in dem dem quecksilberhaltigen Futter entsprechenden Kote	0,3796	„
	3. im späteren Kote bezw. Darminhalt	0,0040	„
	4. im Rückstand beider	0,0016	„
	5. im in der Streu gefundenen Fleische	0,0106	„
	6. im Blute	0,0040	„
	7. in Magendarm und Leber	0,0042	„
	8. in der Galle	0,0006	„

Bei Verwertung dieser Zahlen ist zunächst zu erwägen, dass die Summe von 2, 4 und 5 den nicht resorbierten Teil des verabreichten Quecksilbers darstellt, gleichviel ob das in 5 aufgeführte Fleisch wirklich erbrochen oder, was wahrscheinlicher ist, mit diarrhoischem Kot verunreinigt wurde. Diese Summe beträgt 0,3918. Es ist hiemit höchstens 0,4617 gr. Quecksilber resorbiert worden, also pro Kilo Körpergewicht 0,0124, wobei jedoch zu bedenken ist, dass die Art, auf welche der Kot gesammelt werden musste, trotz aller Sorgfalt kleinere Verluste nicht ausschliesst. Diese Zahl an sich bietet nichts Auffälliges, indem bei den Versuchen Riederer's (a. a. O.) an 6 bezw. 5 Kilo schweren Hunden nach monatlicher Kalomelbehandlung Abgänge von ca. 0,5 gr. Quecksilber, also ungefähr 0,1 gr. pro Kilo sich ergaben. Bei einem dieser Versuche wurde in 3,03 Kilo untersuchter Körpersubstanz 0,0297 gr. Quecksilber, also 0,0098 pro Kilo gefunden.

Auffällig ist die geringe Menge des in der Leber gefundenen Quecksilbers, nachdem Riederer aus der nur 213 gr. schweren Leber desselben Versuchstieres 0,0140 gr. Quecksilbersulfid (= 0,0121 Quecksilber) erhalten hat. Uebrigens

hat V. Lehmann (a. a. O.) nach seiner Schätzungsmethode bei einem Kaninchen in der Leber einen geringeren Quecksilbergehalt (0,4 mgr.) gefunden wie in Herz und Lunge (1 mgr.) und auch von Schneider und O. Schmidt (a. d. a. O.) liegen Beobachtungen vor, nach welchen der Quecksilbergehalt der Nieren den der Leber übertrifft. Vielleicht verhält sich die Leber bezüglich der Aufnahme und Abgabe von Quecksilberverbindungen bei kurz dauernder Verabreichung anders als bei lange fortgesetzten, schliesslich vergiftenden Gaben. Dann war in Riederer's Versuche beim Tode des Tieres die letzte Quecksilbergabe noch im Darm, die Resorption also noch nicht beendet.

Dem geringen Quecksilbergehalte der Leber entspricht der der Galle, indem Hassenstein (a. a. O.) bei Kaninchen dieselbe Quecksilbermenge in viel geringeren Gallenmengen aufgefunden hat.

Die mit dem Harn ausgeschiedene Quecksilbermenge lässt sich mit Rücksicht auf die Verluste auf durchschnittlich 0,0001 gr. pro Tag und Kilo Körpergewicht veranschlagen.

Schlussbemerkungen.

Was zunächst die angewendete Methode betrifft, so kann zu ihren Gunsten angeführt werden, dass die Wägung des metallischen Quecksilbers in der Goldvorlage bei sehr kleinen Mengen genauer sein muss, als die Wägung irgend welchen Niederschlages auf gewogenem Filter. Im Uebrigen ist die Methode sehr mühevoll und zeitraubend ohne bei grösseren Quecksilbermengen genauer zu sein als die Fällungsmethode. Einen schwerwiegenden Missstand bildet das nicht seltene Springen der Verbrennungsröhren, das auch durch die grösste Sorgfalt nicht ganz sicher vermieden werden kann, vielleicht aber durch Auswahl einer bestimmten Glassorte.

Der für die quantitative Quecksilberbestimmung erforderliche Zeitaufwand ist indessen, abgesehen vom Harne, weniger durch die Art der Bestimmung als durch das Auswaschen

der sehr voluminösen Rückstände bedingt und wird sich überhaupt nicht wesentlich reducieren lassen. Desshalb gewann ich die Ueberzeugung, dass quantitative Bestimmungen des Quecksilbers in tierischen Substanzen, abgesehen vom Harne, die darauf verwendete Mühe und Zeit nur dann lohnen, wenn man durch entsprechende Stalleinrichtung oder durch Verwendung der Ludwig'schen Schwebe im Stande ist, Kot und Harn gesondert und ohne Verluste zu sammeln, welche Bedingung ich in den vorliegenden Versuchen aus äussern Gründen nicht erfüllen konnte.

In Bezug auf die Resorption des Hydrarg. salicyl. ergibt sich aus dem Hauptversuche 2 im Einklang mit 1 ohne weiteres, dass dieselbe eine unvollständige ist.

Es liegt nahe, das Hydrarg. salicyl. in dieser Hinsicht mit dem ihm bezüglich der Löslichkeit nahestehenden Kalomel zu vergleichen. Leider ist das hiefür verfügliche Beobachtungsmaterial ein sehr spärliches.

Bei den mehrfach erwähnten Versuchen Riederer's ist im Verhältnis zur verabreichten Menge Quecksilber allerdings weniger, im Verhältnis zur Grösse der Tiere aber mehr resorbiert worden, als bei meinem Hauptversuche 2. Abgesehen von der nicht sicher verwertbaren grösseren Differenz zwischen der gegebenen und im Kote gefundenen Quecksilbermenge, war mehr Quecksilber in der Leber und, worauf ich am meisten Wert lege, mehr im Harn enthalten.

Bei einem Hunde (6 K.) wurde in dem Harn von 31 Tagen 0,0550 gr. Quecksilbersulfid (= 0,0474 gr. Quecksilber) gefunden, bei dem andern (5 K.) in dem Harn von 29 Tagen 0,046 gr. Sulfid (= 0,0397 gr. Quecksilber).

Hieraus berechnen sich pro Tag und Kilo Körpergewicht 0,00025 bezw. 0,0003 Quecksilber. Allein ein Vergleich dieser Zahlen mit den in meinem Hauptversuche 2 erhaltenen erregt Bedenken, weil bei Riederer's Hunden sehr lange Zeit hindurch das Präparat gegeben wurde und schliesslich Vergiftung eintrat, durch welche der eine zu Grunde ging, der andere in Lebensgefahr geriet.

Wenn man die bei den Versuchen am Menschen erhaltenen Zahlen verwendet, so gestaltet sich das Verhältnis ganz anders. Schneider (a. a. O.) hat bei Verabreichung von 25 gran

= 1,5625 gr. Kalomel in 12 Tagen 1,239 gr. Quecksilbersulfid (= 1,2577 Kalomel) im Kote wiedergefunden, so dass also nur 0,3048 gr. resorbiert werden konnten, woraus sich, das Versuchsindividuum zu 70 Kilo gerechnet, pro Kilo 0,0037 Quecksilber ergibt. Im Harn wurde 0,029 Sulfid (= 0,025 Quecksilber) pro Tag und Kilo also 0,00003 gefunden.

O. Schmidt (a. a. O.) fand bei 47 Tage dauernder innerlicher Kalomelbehandlung, bei welcher Stomatitis auftrat, in der 5tägigen Harnmenge 0,0180 gr., nahezu 4 Wochen später 0,0287 Quecksilbersulfid, woraus sich wie oben pro Tag und Kilo Körpergewicht 0,00004 bezw. 0,00007 gr. Quecksilber berechnet.

Winternitz (a. a. O.) fand als höchste tägliche Ausscheidung bei einem 7jährigen Knaben im Verlaufe einer forcierten Kalomelkur 0,0014 gr. Quecksilber, was 0,00007 pro Kilo entsprechen dürfte; die übrigen bei innerlicher Kalomelbehandlung erhaltenen Zahlen sind durchweg kleiner.

Vergleicht man diese Zahlen mit der von mir im Hauptversuch 2 erhaltenen (0,0001 pro Tag und Kilo Körpergewicht) und berücksichtigt man, dass die von Oskar Schmidt und Winternitz gefundenen grösseren Quecksilbermengen erst nach längerer Kalomelbehandlung erhalten wurden und nach den übereinstimmenden Erfahrungen beider Autoren der Quecksilbergehalt des Harnes mit der Dauer dieser Behandlung zunimmt, so wird der Schluss statthaft erscheinen, dass bei innerlicher Verabreichung von Hydrarg. salicyl. mehr Quecksilber resorbiert wird, wie bei nicht giftigen Gaben von Kalomel.

Somit bin ich in der Lage, die Resultate von Müller (a. a. O.) bezüglich der reichlichen Resorption des Hydrarg. salicyl. zu bestätigen. Nur bemerke ich, dass die bereits nach 36 Stunden erhaltenen negativen Ergebnisse der Harnuntersuchung nicht den Schluss gestatten, dass die Quecksilberausscheidung zu dieser Zeit bereits beendet war, da in meinem Falle nahezu 3 Tage nach dem Eingeben des letzten Pulvers noch Quecksilber im Blute und in den Baucheingeweiden zu finden war, dass ferner bei meinem Versuchshunde Störung des Allgemeinbefindens eintrat, die zwar nicht hoch-

gradig, aber doch beträchtlich war und sich in Diarrhoe, verminderter Futteraufnahme und Vermehrung des Harnabsatzes kundgab. Die von mir angewendeten Gaben waren kleiner als bei den Müller'schen Versuchen (mit Rücksicht auf die Grösse der Versuchstiere).

Indem ich mir vorbehalte, die bei den Versuchen beobachteten Erscheinungen und die hieraus für die Anwendung des Hydrarg. salicyl. in der Tierheilkunde sich ergebenden Schlussfolgerungen an anderer Stelle zu besprechen, glaube ich das Ergebnis meiner Versuche wie folgt aussprechen zu können:

Bei innerlicher Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum ist die Resorption eine unvollständige, aber doch beträchtliche und wahrscheinlich reichlicher, als bei nicht giftigen Gaben von Kalomel.

Vorstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium der k. b. Centraltierarzneischule München ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Feser und Herrn Prosektor Stoss für Gewährung der Versuchsmittel, dann Herrn Professor Dr. Tappeiner sowie den Assistenten der k. technischen Hochschule Herren Dr. von Klobukow und Dr. Seitz für die bereitwilligen und förderlichen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.